

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—162654

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 67/02
C 08 K 5/15
// C 08 G 59/42

識別記号

庁内整理番号
6911—4 J
7342—4 J
6958—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ポリエステル型ブロック共重合体組成物

大津市堅田2丁目1番3—70

⑮ 特 願 昭57—44908

⑯ 発 明 者 小林重夫

⑰ 出 願 昭57(1982)3月19日

大津市滋賀里2丁目3番地の27

⑱ 発 明 者 小林琢磨

⑰ 出 願 人 東洋紡績株式会社

大津市日吉台4丁目8の9

大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

⑲ 発 明 者 北川広信

明 細 書

1 発明の名称

ポリエステル型ブロック共重合体組成物

2 特許請求の範囲

結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて得られたポリエステル型ブロック共重合体に1官能以上のエポキシ化合物1種又は2種以上を0.5重量%～10重量%溶融混合したことを特徴とするポリエステル型ブロック共重合体組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はゴム状弾性を有するポリエステル型ブロック共重合体組成物に関するものである。更に詳しくは、芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて得られたポリエステル型ブロック共重合体の耐熱性、耐水性の改良に関するものである。

芳香族ポリエステルとラクトンを反応したポリマーとしては、結晶性芳香族ポリエステルとラク

トンを反応させる方法(特公昭48—4118号)や結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させ、得られたブロック初期重合体に多官能アシル化剤を反応させて鎖延長を行なうことを特徴とする方法(特公昭48—4118号)、結晶性芳香族ポリエステルの存在下にラクトンを前者が固相の状態で重合する方法(特公昭52—49037号)等により得られることがすでに報告されている。これらのポリマーは、優れたゴム状弾性特性や耐光性を有するが、高温に長時間さらされると、^の延伸度が低下が著しい。又水に対して加水分解を起こしやすく、このままでは、繊維、フィルム、成形材として実用に使えない。

一方、ポリエステルの耐加水分解安定剤として、ポリカルボジイミド等を添加する方法は以前から知られているが、耐加水分解の効果は認められるが、高価であること、長時間熱を加えると変色するなどの欠点を有している。耐熱性の改良方法としては、以前からヒンダードフェノール系や窒素系の安定剤等が報告されている。これらの耐熱性安定剤を結晶性芳香族ポリラース—ラクトン弾性体

に配合したが、ほとんど効果は認められなかった。

本発明者らは、良好な耐熱性、耐加水分解性を得る方法について、鋭意検討した結果、エポキシ化合物を用いることを見出し、本発明に到つたのである。すなわち本発明は、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との反応により得られたポリエステル型ブロック共重合体に1官能以上のエポキシ化合物を、0.5重量%～10重量%溶解混合したことを特徴とするポリエステル型ブロック共重合体組成物である。本発明では耐熱性、耐加水分解性の優れたポリエステル弾性体が得られる。

本発明において用いるポリエステル型ブロック共重合体は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類の反応により得られる。本発明において結晶性芳香族ポリエステルとは、主としてエステル結合又はエステル結合とエーテル結合とからなるポリマーであつて、少なくとも一種の芳香族基を主たる繰返し単位に有し、分子末端に水酸基を有するものであり、成形用材としては、好ましくは分子量5000以上のものである。なお接着材、コーテ

ィング材としては分子量5000以下でもよい。

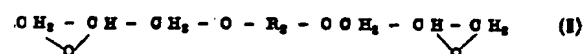
好適な具体例を挙げると、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチルテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのホモポリエステル、ポリエチレンオキシベンゾエート、ポリ^p-フェニレンビスオキシエトキシテレフタレートなどのポリエステルエーテル、主としてテトラメチレンフタレート単位又はエチレンフタレート単位からなり、他に、テトラメチレン又はエチレンイソフタレート単位、テトラメチレン又はエチレンアジペート単位、テトラメチレン又はエチレンセバケート単位、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート単位、テトラメチレン又はエチレン^p-オキシベンゾエート単位などの共重合成分を有する共重合ポリエステル又は共重合ポリエステルエーテルなどである。

ラクトンとしては、ε-カプロラクトンが最も好ましく、その他エナントラクトンカプリラクトンなども用いられる。ラクトン類を2種以上同

時に用いることもできる。

本発明に使用されるポリエステル型ブロック共重合体を得るため、結晶性ポリエステルとラクトン類を反応する際、無触媒でもよいし、触媒を用いてもよい。

本発明に使用されるエポキシ化合物とは、同一分子内に1個以上のエポキシ基を有するものであれば、その構造は、特に制限されない。具体的には、下記一般式(I)～(II)で示される化合物を一例として挙げるができる。



(式中 R_1 はメチル、エチル、プロピル、ブチル等の側鎖を有するか有しないアルキル基、アリール基、フェニル基やナフタリン基等の芳香族基又は置換基を有する誘導体、シクロヘキシル基等の脂環族基又は置換基を有する誘導体、 R_2 は側鎖を有するか又は有しないアルキレン基、置換基を有すると又は有しない脂環族基、

芳香族基、一般式 $(\text{R}'\text{O})_x\text{R}'$ で示されるポリエーテル基(R' は炭素原子数2～6のアルキレン基又はフェニレン基を有し、 x は1～20の整数を示す)を示す。)

エポキシ化合物とポリエステル型ブロック共重合体を溶解混合する際、ポリエステル型ブロック共重合体とエポキシ基の反応は無触媒でも効果が認められるが、触媒を使用するとより著しく促進される。触媒としては、一般にエポキシ類の反応に使用されるものはすべて使用できる。触媒としては一般に、アミン類、リン化合物、炭素原子数10以上のモノカルボン酸及び又は、ジカルボン酸の元素周期律表1-8又は1-8族の金属塩類である。特に好ましくは、トリブチルホスフィンやトリフェニルホスフィン等の^{第3}期のリン化合物である。これらの触媒の使用に際しては、2種類以上を併用してもよい。又上記エポキシ化合物や触媒は、一括して入れても分割して入れてもその効果は変わらない。

エポキシ化合物の使用量は要求されるポリエス

ナル型ブロック共重合体の末端基の量により異なるが、ポリエステル型ブロック共重合体に対して通常0.2重量%～1.0重量%である。特に好ましくは0.5重量%～4重量%である。0.2重量%未満では効果が小さく、1.0重量%を越えると未反応エポキシ化合物の影響により成形品の表面状態が粗雑になり好ましくない。

混合方法としては、ポリエステル型ブロック共重合体チップをエポキシ化合物触媒等を混ぜ合わせた後、加熱溶融混合する方法等、均一に溶融混合できる方法であれば、特に制限がない。溶融混合温度は、弾性体の結晶融点より30℃高い温度から280℃までが望ましい。混合時間は30秒～120分程度であり、混合方式や温度により決定される。

又、混合時に顔料や各種の安定剤、添加剤を同時に添加しても、本発明の耐加水分解や耐熱老化性への効果は変わらない。

本発明では1官能以上のエポキシ化合物を添加することにより耐熱老化性、耐加水分解

性の優れたポリエステル弾性体を得られる。

以下に実施例でもつて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらでもつて限定されるものではない。なお実施例において、還元比粘度、引張強伸度は以下の要領に従って測定した。

(1) 還元比粘度

次の条件下にて測定

溶 媒：フェノール/TOS 重量比 6/4

濃 度：50mg/25ml

温 度：30℃

(2) 引張強伸度

ヒートプレスにてチップを2mm厚の平板に成形、ダンベル状8号形試験片を打ち抜き、毎分50mmの速さで伸長し、破断したときの荷重(W)を初期断面積(cd)で除した値を強度(W/cd)とし、破断するまでの試料の伸びの原試料長に対する割合を伸度(δ)とする。

製 造 例 1

ポリブチレンテレフタレート70g、 δ -カプロラク톤30gを反応容器にとり、 H_2 ペ

ージ後、230℃で攪拌しながら2時間溶融反応させた後、真空下で未反応 δ -カプロラク톤を除去した。得られたポリエステル型ブロック共重合体は還元比粘度1.163であつた。引張破断強度は37.1kg/cm²、引張破断伸度は708%であつた。

実 施 例 1

製造例1で得られたポリエステル型ブロック共重合体チップ1.5gとフェニルグリシジルエーテル30.0g、トリフェニルフォスフィン1.8gをドラムタンブラーに入れ、室温にて30分間攪拌した。混合物を40mmφ2軸押出機を用いて230℃にて押出し、水冷後切断チップ化した。得られたチップの還元比粘度は1.044、引張破断強度は、38.4kg/cm²、引張破断伸度は680%であつた。

実 施 例 2

製造例1で得られたポリエステル型ブロック共重合体1.5gとジエチレングリコールジグリシジルエーテル22.0g、トリフェニルフォス

フィン1.8gをドラムタンブラーに入れ、攪拌混合後、実施例1と同じ処理を実施した。得られたチップの還元比粘度は1.840、引張破断強度は39.7kg/cm²、引張破断伸度は478%であつた。

実 施 例 3

製造例1で得られたポリエステル型ブロック共重合体1.5gとフェニルグリシジルエーテル15.0g、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル11.0g、トリフェニルフォスフィン1.8gをドラムタンブラーに入れ、以下実施例1と同様の処理を実施した。得られたチップの還元比粘度は1.212、引張破断強度は38.8kg/cm²、伸度は680%であつた。

比 較 例 1

製造例1で得られたポリエステル型ブロック共重合体1.5g、イルガノックス1010(フェノール系安定剤、チバカイザー社製)4.5gをドラムタンブラーに入れ、混合後230℃で40mmφ2軸押出機を用いて押出し水冷後切断チッ

ブ化した。得られたチップの還元比粘度は1.045、引張破断強度は345 kg/cm²、伸度は710%であつた。

比較例 2

製造例1で得られたポリエステル型ブロック共重合体1.5g、ナウガード4.5gをドラムタンブラーに入れ混合後、混合物を実施例1と同様に2軸押出機にて押出しチップ化した。還元比粘度1.042、引張破断強度310 kg/cm²、伸度670%であつた。

実施例 4

製造例1、実施例1、2、3、比較例1、2で得られたチップを100℃にて減圧乾燥後、ホットプレスを用いて厚さ2mmのシート状とし、3号ダンベルに成形した。該ダンベルをギアオープン中で140℃に保持し、熱老化性の測定した。その結果を第1表に示す。

実施例 5

実施例4と同様にして得られた3号ダンベルを100℃の温水中に保持し、耐水性の測定

をした。

その結果を第2表に示す。

第1表 140℃ギアオープン中の耐熱性 12日経過後

	強度保持率	伸度保持率
製造例 1	88%	41%
実施例 1	68	94
2	96	100
3	100	100
比較例 1	49	28
2	60.0	20

第2表 100℃温水中での耐水性 (5日間)

	強度保持率	伸度保持率
製造例 1	破断(0%)	破断(0%)
実施例 1	45%	80%
2	68%	100%
3	88%	78%
比較例 1	0%	0%
2	0%	0%

手続補正書(自発)

昭和58年3月3日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

昭和57年特許願第44908号

2 発明の名称

ポリエステル型ブロック共重合体組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 宇野 収

4 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

(1) 明細書第3頁第19行目

「ものであり、」を「ものである。結晶性芳香族

ポリエステルは高重合体を形成した場合の融点が180℃以上のポリエステルであることが好ましい。」に訂正する。

(2) 同第4頁第4行目

「ポリ-1,4-シクロヘキサシレンジメチル」を「ポリ-1,4-シクロヘキサシレンジメチレン」に訂正する。

(3) 同第4頁第7行目

「ポリ- α -フェニレン」を「ポリ- α -フェニレン」に訂正する。

(4) 同第4頁第17行目

「などである。」の次に「なお共重合体の場合にはテトラメチレンテレフタレート又はエチレンテレフタレート単位が60モル%以上含まれることが望ましい。」を挿入する。

(5) 同第4頁第19行目

「エナントラクトン」の次に「、」を挿入する。

(6) 同第5頁第1行目と第2行目との間に、

「上記結晶性芳香族ポリエステルとラクトンとの共重合割合は、その用途によつて変更しうる。」

一般的に芳香族ポリエステルが増加するとポリマーが硬くなり、強度等の機械的性質が向上し、ラクトン類が増加するとポリマーが軟くなり、低温特性等が向上する。従つて重量比で芳香族ポリエステル／ラクトン類が97/3〜8/98、好ましくは95/5〜30/70の範囲で適宜選択するのが好ましい。例えば硬質の成形物を得る場合には上記割合が95/5〜70/30の範囲を選択するのが好ましく、柔軟な成形物や接着剤、コーティング剤、シール剤等に使用する場合には上記割合が75/25〜30/70の範囲を選択するのが好適である。」を挿入する。

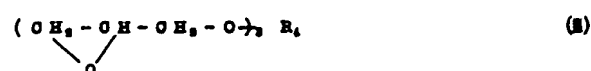
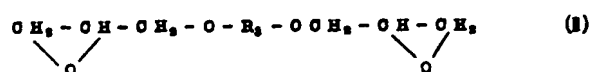
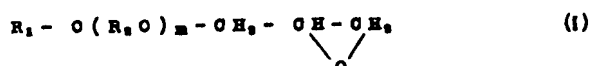
(7) 同第5頁第5行目と第6行目との間に、「触媒としては、一般にラクトン類の重合に使用させるものが用いられ、好適なものとしてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、碲、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのよ

うな金属、その酸化物、有機金属化合物、有機酸塩、アルコールなどである。特に好ましいものとしては有機錫、有機アルミニウム、有機チタン化合物で、例えばジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタン、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等であり、2種類以上を併用してもよい。これらの重合触媒は結晶性芳香族ポリエステルの重合の際に一度に加えてもよいし、一部を結晶性芳香族ポリエステルの重合の際に、残りをラクトンとの重合の際に分割して添加してもよい。また結晶性芳香族ポリエステルとラクトンとの重合の際に一度に加えてもよい。これらの触媒の使用量は結晶性芳香族ポリエステルおよびラクトンの合計量に対し、0〜0.2重量%、好ましくは0.001〜0.1重量%である。

反応を無溶媒系で行う場合には結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との混合物が均一に溶融

する温度以上の温度で、かつ生成したブロック共重合ポリエステルの融点以上の温度で溶融混合する。溶媒系では一般に180〜260℃の範囲で反応させるのが好ましい。180℃以下では、結晶性芳香族ポリエステルがラクトン類と均一に溶解しがたいし、260℃以上では分解、その他好ましくない副反応が起こる。溶媒には α -メチルナフタレン等が一般に用いられる。」

(8) 同第5頁第8行目〜第6頁第4行目「具体的には、下記一般式(I)〜(III)・・・を示す。」を次の通り訂正する。
「具体的には、下記一般式(I)、(II)、(III)で示される化合物を例示することができる。



(式中、 R_1 は炭素数1〜20の炭化水素基、 R_2 は

炭素数1〜4のアルキレン基、 R_3 は炭素数1〜20の2価の炭化水素基又は $-(R_5O)_m$ 、 R_4 は炭素数3〜20の3価の炭化水素基、 m は0〜20の正の数を示す)

さらに具体的には、次のような化合物が例示される。

メチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルモノグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなど。

なお、上記本発明のエポキシ化合物はエポキシ価が0.9〜1.4当量/gのものが好ましい。

エポキシ化合物としては2官能以上のエポキシ化合物を使用することが好ましく、必要によりモノエポキシ化合物と併用する。」

(9) 同第7頁第9行目

「エポキシ化合物」の次に「、」を挿入する。

(10) 同第8頁第8行目

「エー」を「テトラクロロエタン」に訂正する。

(44) 同第8頁第10行目

「ポリブチレンテレフタレート」を「ポリテトラ
メチレンテレフタレート」に訂正する。

(45) 同第9頁末行～第10頁第1行目、第10
頁第10行目

「トリフェニルフォスフィン」を「トリフェニルフ
オスフィン」に訂正する。

(46) 同第11頁第6行目

「ナウガード」の次に「(アミン系安定剤、ユニ
ロイヤル社製)」を挿入する。

(47) 同第12頁第1表

「12日名理后」を「12日処理後」に訂正する。

(48) 同第8頁第2行目と第3行目との間に、
「本発明の組成物は各種成型品、コーティング剤
などに利用し得る。」を挿入する。

(49) 同第2頁末行

「ポリラス」を「ポリエステル」に訂正する。

「本発明の組成物は各種成型品、コーティング剤
などに利用し得る。」を「本発明の組成物は各種
成型品、例えばチューブ、ホース、フィルム、シ
ート、パッキング、ボトル、ロール、ベルト、ギ
ア、ネームプレート、カバー、フック、スイッチ、
樹脂パネ、ファスナー、自動車外装部品、防振制
振材等の成型品あるいはコーティング剤として利
用し得る。」に訂正する。

手続補正書(自発)

昭和58年4月4日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

昭和57年特許願第44908号

2 発明の名称

ポリエステル型ブロック共重合体組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(516) 東洋紡績株式会社

代表者 宇野 收



4 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

- (1) 明細書第8頁第2行目と第3行目との間、
昭和58年3月23日提出の手続補正書第
7頁第15～16行目



手続補正書(自発)

昭和58年 3 日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

昭和57年特許願第44908号

2 発明の名称

ポリエステル型ブロック共重合体組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(516) 東洋紡績株式会社

代表者 宇野 收



4 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

明細書第8頁第8行目と第9行目との間に次の
文を挿入する。



「本発明に使用されるポリエステル型ブロック共重合体は単独でもよいし、また2種以上併用してもよい。」